

## Über die Ursachen der Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen.

Von A. v. KISS und M. GESZNER.

Die Gesetzmässigkeiten der Neutralsalzwirkung können leichter aufgeklärt werden, wenn auch die optischen Eigenschaften von starken Elektrolyten einer Untersuchung herangezogen werden. Aus dem Grunde wurden die Absorptionsspektren von Kobalt-, Kupfer- und Nickelsalzen in dem sichtbaren Gebiete in konzentrierten Lösungen von verschiedenen Neutralsalzen, Säuren, Basen und Nichteinktrolyten aufgenommen. Bei Kobaltosalzen sind die Vorversuche so weit fortgeschritten, dass deren Besprechung an der Stelle sein wird. Mit den genannten Salzen sind weitere Untersuchungen so in dem sichtbaren, als auch im ultravioletten Gebiete des Spektrums im Gange. Diese Messungen werden noch ergänzt mit elektromotorischen Kraftmessungen an entsprechend aufgebauten Galvanelementen. Über die Resultate dieser Arbeiten wird demnächst berichtet.

### Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

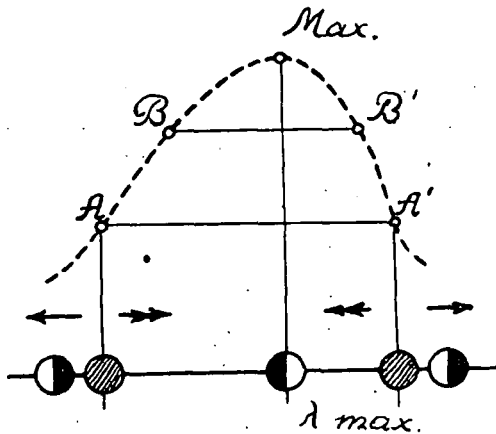
Wie Halban und Ebert<sup>1</sup> gezeigt haben, werden die Extinktionskoeffizienten von starken Elektrolyten von Neutralsalzen in den verschiedenen Spektralbereichen in ausserordentlich verschiedenem Masse beeinflusst. So müssten die Absorptionskurven der untersuchten Lösungen in dem ganzen gut sichtbaren Gebiete von 430—450 m $\mu$  bis 715—720 m $\mu$  aufgenommen werden. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde ein König-Martens-Grünbaum Spektralphotometer mit grossem Beleuchtungsapparat der Firma F. Schmidt und Haensch Berlin benützt.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> H. v. Halban und L. Ebert, Z. phys. Chem. 112 (1924) 321.

<sup>2</sup> Die Beschreibung des Apparates siehe bei F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12 (1903) 984. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12 (1903) 1004.

Bei der Bestimmung der Absorptionsmaxima und Minima wurde nicht üblicher Weise verfahren, d. h. in der Umgebung der Maxima und Minima wurden die Bestimmungen nicht gehäuft, sondern die folgende Methode verwendet. Nach Justierung des Apparates<sup>3</sup> wurden in die Küvettenhälter die Absorptionsröhren (rechts Messende-, links Vergleichslösung) eingesetzt. Mit der Mikrometerschraube der Wellenlängentrommel wurde der Apparat an eine Wellenlänge, die in der



Umgebung des bestimmenden Maximums liegt, eingestellt. Dann werden in der ersten Quadrante durch Drehung des Okularnickols die beiden Gesichtsfelder auf gleiche Beleuchtung eingestellt. Jetzt sind wir in dem Punkte A bzw. A' der Absorptionskurve. Ohne den Wert der Extinktionskoeffizienten zu bestimmen, wird die Wellenlängentrommel etwas verdreht. Wenn dabei zum Absorptionsmaximum genähert wird, verdunkelt sich das linke Gesichtsfeld. Wenn die Wellenlängentrommel vorsichtig in dieser Richtung weiter gedreht wird, erreicht man wieder, dass die beiden Gesichtsfelder gleichmässig beleuchtet werden. (Die Stellen A' bzw. A der Absorptionskurve.) Die Punkte A und A' der Absorptionskurve sind Stellen von gleicher Extinktion. Der Extinktionskoeffizient braucht auch jetzt nicht bestimmt werden. Durch Verdrehen des Okularnickols wird eine kleinere Extinktion eingestellt. Dreht man die Wellenlängentrommel in entgegengesetzter

<sup>3</sup> F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. physik. 12 (1903) 984.

Richtung, als früher, erreicht man die zu dem Absorptionsmaximum näher liegenden Punkte B bzw. B'. Dies weiter fortgesetzt rücken die beiden Halbschattenstellen näher zueinander. Fallen die zwei Stellen zusammen, so wurde das Maximum erreicht. Jetzt wird durch wiederholte Einstellung die Lage des Maximums festgestellt und dann an dieser Stelle der Extinktionskoeffizient üblicher Weise<sup>4</sup> bestimmt. Gleicher Weise kann auch die Lage eines Absorptionsminimums ermittelt werden.

Bei den rosa gefärbten Lösungen wurde immer das Absorptionsrohr von 25 cm benützt. Bei den blauen Lösungen, wenn die starke Absorption im Rot gemessen wurde, mussten auch kürzere Röhren benützt werden. Von den dadurch verursachten Fehler orientiert zu sein, wurde an der Übergangsstelle der Extinktionskoeffizient mit beiden Röhren bestimmt. Die Abweichungen lagen überall innerhalb der Versuchsfehler. Dadurch wurde an diesen Stellen die Gültigkeit des Lambertischen Gesetzes kontrolliert.

Beim Einlegen oder Wechseln der Röhren wurden unregelmässige Schwankungen in der Lichtabsorption beobachtet. So wurde mit dem Messen so lange gewartet, bis diese Störungen verschwanden.<sup>5</sup>

Die Breite des Eintrittspaltes variierte zwischen 0,05 und 0,2 mm. Die Breite des Okularspaltes war immer 0,5 mm. Die Einteilung der Trommel auf Wellenlängen wurde mit Helium- und Quecksilberlinien kalibriert.

Die Versuchsdaten wurden nach der Formel:

$$E = (\log t \alpha_1 - \log t \alpha_2) / cd$$

berechnet. Hier sind  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  die zwei Einstellungswinkel,  $c$  die molare Konzentration des Chromophors,  $d$  die Schichtdicke in cm, und  $E$  der molare Extinktionskoeffizient.

Es ist schwer die Genauigkeit der Messmethode allgemein anzugeben. Sie ist nämlich stark abhängig von den Spektralbereiche und von dem Grade der Absorption. Da erfahrungsgemäss die erreichbare Genauigkeit mit der Entfernung von dem für das Auge günstigsten Spektralgebiet rasch abnimmt, wurden an diesen Stellen Bestimmungen wiederholt

<sup>4</sup> F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12 (1903) 984.

<sup>5</sup> Siehe die betreffend B. F. Moore. Z. physik. Chem. 55 (1906) 673.

ausgeführt. Von der erreichten Genauigkeit können die Daten der Tabelle 1 einen Aufschluss geben.

*Tabelle 1.*

$m\mu$	E (1)	E (2)	Abw. %	$m\mu$	E (1)	E (2)	Abw. %
450	2,131	2,119	0,563	680	115,1	142,2	8,30
450	1,962	1,947	0,766	650	0,358	0,327	8,65
450	2,262	2,226	1,59	715	0,200	0,199	0,50
620	95,76	90,17	5,82				

Da uns keine temperierbare Absorptionsröhren zur Verfügung standen, wurden die Versuche bei Zimmertemperatur ( $20^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ ) ausgeführt. Wir haben uns mehreremale durch Kontrollversuche davon überzeugt, dass solche Temperaturschwankungen keine grösseren Fehler verursachen. Die Untersuchungen werden mit temperierbaren Trogen fortgesetzt.

Die Salze  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CoSO}_4$  reinst Nickelfrei von Kahlbaum-Schering konnten ohne vorherige Reinigung benützt werden. Die Konzentrationen der benützten Cobaltsalzlösungen wurden analytisch kontrolliert. Die verwendeten Neutralsalze und Säuren waren p. a. Präparate von Merck und Kahlbaum-Schering, die auf Reinheit untersucht und genügend rein gefunden, bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus Jenaer Glasgefäss nochmals destilliertes Wasser benützt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sehr sorgfältig filtriert.

### **Allgemeine Anmerkungen.**

Wird eine vollständige elektrolytische Dissoziation angenommen, so sollte, das Absorptionsspektrum von Elektrolytlösungen eine reine additive Ioneneigenschaft sein.<sup>6</sup> Von dem rein additiven Charakter des Spektrums sind aber aus folgenden Gründen Abweichungen zu beobachten.

Wegen ihren elektrischen Ladungen umhüllen sich die Ionen mit den Lösungsmittelmolekülen, d. h. die Ionen werden hydratisiert, bzw. solvatisiert. Diese Vorgänge ändern aber die Absorptionsspektren der Ionen. Es ist nämlich ohne weiteres anzunehmen, dass die hydratisierten, bzw. solvatisierten Ionen

<sup>6</sup> Dabei wird das Absorptionsspektrum des Lösungsmittels vernachlässigt, was unter gewissen Versuchsbedingungen zulässig ist.

ein anderes Spektrum haben werden, als die vollständig dehydratisierten, bzw. desolvatisierten.<sup>7</sup>

Sind im Lösungsmittel auch Neutralsalze anwesend, so werden sich die entgegengesetzt geladenen Ionen der Neutralsalze um die Ionen des betreffenden Stoffes anhäufen. Die elektrostatischen Kräfte dieser Ionenhülle wirken deformierend an das zentrale Ion. Durch diese Wirkung, die als eine Art von Stark-Effekt aufgefasst werden kann, wird das Absorptionsspektrum des Chromophors geändert.<sup>8</sup>

In konzentrierten Lösungen werden die Ionen des absorbierenden Stoffes durch die Ionen der Neutralsalze teilweise dehydratiert, bzw. desolvatisiert. Dieser Vorgang verändert wieder das Absorptionsspektrum des Chromophors.

Wenn die relativen Dimensionen des Chromophorions und der Ionen der Neutralsalze es möglich machen, geht die Komplexbildung parallel mit der Dehydratation, bzw. Desolvatation. Auch die Komplexbildung verändert das Absorptionsspektrum des Chromophors.

Im Sinne des Gesagten können Neutralsalze das Absorptionsspektrum eines Ions verändern:

1. Durch den Stark-Effekt,
2. Durch Ionendeformation,
3. Durch Aenderung des Grades der Hydratation, bzw. der Solvatation.
4. Durch die Komplexbildung.

Da bei allen Ionen all diese Effekte gleichzeitig vorkommen können, so stösst man oft an sehr verwickelte Verhältnisse. Eine Aufgabe der jetzigen Arbeit ist diese Wirkungen nebeneinander nachzuweisen.

In verdünnten Lösungen sind die Absorptionsspektren von

---

<sup>7</sup> Auf diese Frage kann der Vergleich der Absorptionsspektren desselben Stoffes im krystallisierten Zustand und in verschiedenen Lösungsmitteln einen Aufschluss geben. Der Stoff muss aber in fester Form in Ionengitter ohne krystallwasser vorliegen und in Lösungsmitteln soll der Grad der Hydratation, bzw. Solvatation, allgemein der Ionenzustand bekannt sein. Dabei wird die durch Ionendeformation verursachte Spektrumänderung im krystallinen Zustande, bzw. in den Lösungsmitteln vernachlässigt.

<sup>8</sup> Siehe diesbetreffend, G. Scheibe und E. Lederle, Z. phys. Chem. (B.) 6 (1929) 287. Ber. deutsch Chem. Ges. 59 (1926) 1321. R. Samuel, A. Abdul Hafiz Khan und N. Ahmad, Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431.

starken Elektrolyten unabhängig von der Ionenstärke der Lösung.<sup>9</sup> Bei grösseren Konzentrationen ändern sich die Absorptionsspektren von starken Elektrolyten aus obenerwähnten Gründen.<sup>10</sup>

Bei der Ionenformierung<sup>11</sup> und bei dem Stark-Effekt sollte das Aussehen des Spektrums im Wesentlichen nicht geändert werden.<sup>12</sup> Bei Konstitutionsänderungen des Chromophors entstehen dagegen neue Spektren.<sup>13</sup> Zur Feststellung der Konstitutionsänderung des Chromophors dient die Methode des konstantbleibenden Schnittpunktes.<sup>14</sup> Da die Spektren der vollständig dehydratisierten, bzw. desolvatisierten Ionen nicht bekannt sind, wird bei diesen Untersuchungen als Bezugszustand die stark verdünnte wässrige Lösung genommen.

In konzentrierten Lösungen von starken Elektrolyten,<sup>15</sup> sollen der Theorie gemäss, verschiedene Stufen der Hydratation, der Solvatation, der Komplexbildung und der Ionenassoziation vorhanden sein. Bei der Deutung der Absorptionsspektren der Lösungen von starken Elektrolyten wird aber von den Chemikern angenommen, dass die Ionen nach gewissen Koordinationszahlen hydratiert, solvatisiert, bzw. zu Komplexen vereint sind. Diese Auffassung hat bis jetzt gute Dienste geleistet. Sie wird auch unseren Betrachtungen zu Grunde gelegt. Man darf aber nicht verschweigen, dass gerade Absorptionmessungen gezeigt haben, dass die Assoziationen von Alkali- und Erdalkalihalogenuiden in wässrigen Lösungen, zu-

<sup>9</sup> N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter 4 (1906) 1. A. Hantzsch, und seine Mitarbeitern, Ber. deutsch. Chem. Ges. 39 (1906) 3080, 4150. 41 (1908) 1216, 4328. Z. phys. Chem. 63 (1908) 367. Z. Elektrochem. 18 (1912) 470.

<sup>10</sup> H. v. Halban und seine Mitarbeitern, Z. phys. Chem. 112 (1924) 321, 120 (1926) 286. 132 (1928) 401, 433. Z. Elektrochem. 34 (1928) 489. G. Scheibe, Z. Elektrochem. 34 (1928) 497. A. Hantzsch und seine Mitarbeiter, Ber. deutsch. Chem. Ges. 58 (1925) 941. 59 (1926) 1106.

<sup>11</sup> Die Grundgedanken der Theorie siehe K. Fajans und G. Jos. Z. f. Phys. 23 (1924) 1.

<sup>12</sup> G. Scheibe und E. Lederle, Z. phys. Chem. (B). 6 (1929) 287. R. Samuel und seine Mitarbeiter, Z. phys. Chem. (B). 22 (1933) 431.

<sup>13</sup> H. v. Halban, Z. Elektrochem. 29 (1923) 436. A. Hantzsch, Z. Elektrochem. 18 (1912) 470.

<sup>14</sup> F. Weigert, Optische Methoden der Chemie, Leipzig, 1927, S. 185.

<sup>15</sup> H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, 1932.

folge interionischer Kräfte, im Sinne von Bjerrum als Schwarmbildung zu deuten sind.<sup>16</sup>

### Die Besprechung der Versuchsdaten.

Um von den oben besprochenen Wirkungen ein Bild zu haben, wurden die molaren Extinktionskoeffizienten von  $\text{CoCl}_2$  in Wasser und in verschiedenen konzentrierten  $\text{HCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{NNO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaClO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen, im ganzen sichtbaren Gebiete des Spektrums, bestimmt. Aus später ersichtlichen Gründen wurden die gleichen Messungen bei  $\text{CoSO}_4$  in Wasser und in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen weiterhin bei  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  in Wasser und in  $\text{HNO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen ausgeführt. Die vorliegenden Versuchsdaten von früheren Forschern werden zur Kontrolle unserer Arbeit herangezogen.<sup>17</sup> Die molaren Extinktionskoeffizienten ( $E$ ) sind in den Tabellen 2—8 zusammengestellt. Um Raum zu sparen wurden die Versuchsdaten so gruppiert, dass solche Versuche bei welchen die gleiche Anzahl von Messungen vorliegen, in einer Tabelle vereinigt wurden. Die in obenerwähnter Weise bestimmten Maxima (erste und zweite Reihe) und Minima (dritte Reihe) sind in der Tabelle 9 zu finden. Die durch graphische Interpolation erhaltenen Werte sind in Klammern eingesetzt. Die  $\log E$ -Werte sind in den Figuren 1—13 wiedergegeben.

Die Tabelle 2 enthält die  $E$ -Werte von 0,1 und 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2$  in reinem Wasser als Lösungsmittel. Wie ersichtlich, kommen grössere Abweichungen nur im roten Gebiete vor.

<sup>16</sup> H. Fromhertz und W. Menschik, Z. phys. Chem. B. 7 (1930) 439. H. Diamond und H. Fromhertz, Z. phys. Chem. B. 9 (1930) 289.

<sup>17</sup> Bei den von verschiedenen Forschern ausgeführten Versuchen sind die Konzentrationen des Chromophors verschieden. Da das Beersche Gesetz in Salzlösungen ungültig ist, können diese Versuchsdaten miteinander schwer verglichen werden. Weiterhin stehen uns einige dieser Arbeiten nur in Referaten zur Verfügung. In diesen Referaten sind aber oft nur die Extinktionskoeffizienten ohne Konzentrations- und Schichtdickenwerte angegeben. So ist uns die Berechnung der molaren Extinktionskoeffizienten nicht möglich. Aus dem angeführten Gründen werden wir mindestens die wichtigsten Messungen bei gleichen Konzentrationen des Chromophors wiederholen. Nach Abschluss dieser Arbeit möchten wir an diese Frage noch zurückkommen.

Hier werden aber die Messungen wegen der geringen Absorption zu ungenau. In den anderen Gebieten bestätigen die Ver-

Tabelle 2.

CoCl<sub>2</sub> gelöst in Wasser.

in A.	0,01 m.	0,10 m.	Abw. ‰	in A.	0,01 m.	0,10 m.	Abw. ‰
4500	2,22	2,12	9,00	5900	0,459	0,445	3,04
4600	—	2,83	—	6000	—	0,365	—
4700	3,36	3,29	2,10	6100	0,409	0,388	5,14
4800	3,63	3,67	1,10	6200	—	0,322	—
4900	4,08	4,05	0,90	6300	0,415	0,307	1,93
5000	4,51	4,53	0,44	6400	0,359	0,340	5,65
5100	4,81	4,74	1,46	6500	0,327	0,291	10,1
5200	4,61	4,65	0,87	6600	0,365	—	—
5300	4,05	3,96	2,22	6700	0,311	—	—
5400	—	3,03	—	6800	0,264	—	—
5500	2,14	2,08	2,80	6900	0,239	—	—
5600	—	1,36	—	7000	0,194	—	—
5700	0,836	0,860	2,80	7150	0,199	—	—
5800	—	0,532	—				

Tabelle 3.

CoCl<sub>2</sub> = 0,01 mol. Lösungsmittel: No 1 1,0 n. KNO<sub>3</sub>, No 2 2,5 n. KNO<sub>3</sub>, No 3 1,0 n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, No 4 2,5 n. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, No 5 1,0 n. KCl, No 6 2,5 n. KCl, No 7 2,5 n. CaCl<sub>2</sub>.

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.	No 7.
4500	2,16	2,53	2,28	2,64	2,15	2,43	2,39
4700	3,36	3,71	3,44	3,79	3,36	3,72	2,48
4900	4,13	4,46	4,25	4,64	4,16	4,68	—
5000	4,55	5,01	4,66	5,11	4,60	5,19	5,31
5100	4,84	5,31	4,91	5,53	4,88	5,53	5,48
5200	4,57	5,10	4,72	5,32	4,74	5,44	4,62
5300	3,87	4,45	4,06	4,67	4,01	4,82	—
5500	2,03	2,46	2,08	2,19	2,11	2,72	2,55

suchsdaten die Gültigkeit des Beer-Lambertischen Gesetzes. Diese Versuchsdaten zeigen auch die Genauigkeit der Messmethode. Die logE-Werte von 0,01 mol. CoCl<sub>2</sub>-Lösung wurden



in allen Figuren punktiert eingezeichnet. Dies dient als Vergleichsspektrum bei den übrigen Lösungen.

*Tabelle 4.*

$\text{CoCl}_2 = 0,01$  mol. Lösungsmittel : No 1 2,5 n  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , No 2 5,0 n  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , No 3 6,8 n  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , No 4 2,5 n  $\text{NaCl}$ , No 5 5,0 n  $\text{NaCl}$ , No 6 5,0 n  $\text{CaCl}_2$ , No 7 7,5 n  $\text{CaCl}_2$ .

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.	No 7.
4500	3,03	3,84	4,91	2,44	2,84	2,27	2,53
4700	4,16	5,02	6,03	3,70	4,47	3,91	3,74
5000	5,32	6,24	7,42	5,12	6,41	5,76	5,11
5100	5,57	6,47	6,74	5,36	6,95	6,25	5,46
5200	5,12	6,16	6,75	5,19	7,07	6,25	5,34
5500	2,26	2,87	3,69	2,66	4,15	3,52	2,57
6000	0,475	0,891	1,61	0,360	0,879	0,346	0,411
6500	0,359	0,694	0,996		0,754		0,308
6800	0,242	0,483	0,572		0,756		0,227
7150	0,131	0,373	0,370		0,338		0,122

*Tabelle 5.*

$\text{CoCl}_2 = 0,01$  mol. Lösungsmittel : No 1 7,5 n  $\text{CaCl}_2$ , No 2 8,0 n  $\text{CaCl}_2$ , No 3 8,5 n  $\text{CaCl}_2$ , No 4 9,0 n  $\text{CaCl}_2$ , No 5 6,0 n  $\text{NaNO}_3$ , No 6 6,0 n  $\text{H}_4\text{NNO}_3$ , No 7 5,0 n  $\text{NaClO}_3$ .

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.	No 7.
4500	2,41	2,97	2,89	2,78	3,35	2,94	3,68
4700	4,86	5,12	—	—	—	—	—
4900	6,73	7,23	7,62	7,39	4,96	5,43	5,39
5100	8,38	8,95	—	—	—	—	—
5300	9,26	9,84	10,64	11,06	5,07	4,76	5,14
5500	6,73	7,46	—	—	—	—	—
5700	4,15	5,19	6,54	7,94	1,57	1,34	1,80
5900	2,93	4,69	6,79	11,33	1,02	0,880	1,35
6100	5,34	10,69	—	—	—	—	—
6300	7,56	14,93	25,74	43,60	0,992	0,785	1,20
6500	8,79	17,37	—	—	—	—	—
6700	11,08	21,36	38,44	72,35	0,803	0,641	1,05
6900	10,27	22,07	39,89	75,53	0,650	0,561	0,911
7150	4,29	35,70	16,90	28,71	0,489	0,413	0,815

Tabelle 6.

No 1. 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2 + 10,0$  n.  $\text{CaCl}_2$ . No 2. 0,01 mol  $\text{CoCl}_2 + 10,0$  n.  $\text{LiCl}$ . No 3. 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2 + 8,0$  n.  $\text{Mg}(\text{Cl})_2$ . No 4. 0,01 mol.  $\text{CoCl} + 8,24$  n.  $\text{ZnCl}_2$ . No 5. 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2 + 6,0$  n.  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.
4500	—	5,89	3,13	3,53	4,20
4600	2,59	—	—	—	—
4800	4,71	—	6,30	5,09	4,82
5000	7,74	12,09	8,77	5,97	6,00
5200	10,31	—	10,47	6,12	5,59
5400	11,16	—	—	—	—
5600	10,63	12,01	7,87	2,47	1,72
5800	13,21	15,58	—	—	—
6000	41,31	42,17	21,68	0,989	0,543
6200	95,76	156,9	—	—	—
6400	98,46	196,2	—	—	—
6600	141,5	316,3	83,99	0,744	0,429
6700	154,6	—	—	—	—
6800	155,1	331,9	84,86	0,633	0,328
7000	129,2	—	—	—	—
7150	57,13	50,35	22,03	0,468	0,237
7200	25,22	—	—	—	—

Tabelle 7.

No 1 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2 + 25,0$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No 2 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2 + 10,0$  n.  $\text{HNO}_3$ . No 3 0,01 mol.  $\text{CoSO}_4 + 10,0$  n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . No 4 0,01 mol.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 10,0$  n.  $\text{HNO}_3$ . No 5 0,01 mol.  $\text{CoSO}_4 + 6,5$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . No 6 0,01 mol.  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6,5$  n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

in A.	No 1.	No 2.	No 3.	No 4.	No 5.	No 6.
4500	2,49	3,25	1,77	3,49	14,11	12,81
4700	4,80	5,35	3,16	4,85	—	11,97
5000	7,09	6,37	4,70	6,26	17,63	17,15
5100	7,97	6,92	—	—	21,18	20,80
5200	8,49	6,50	4,92	6,28	26,19	25,65
5500	6,61	3,11	2,16	3,19	54,59	50,98
6000	1,21	0,561	0,272	—	126,9	122,7
6500	0,701	0,408	0,212	—	175,4	162,3
6800	0,723	0,344	0,084	—	172,8	159,6
7150	0,655	0,187	—	—	119,6	110,0

Tabelle 8.

No 1	0,01 mol. $\text{CoSO}_4$ .		
No 2	0,01 mol. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .		
in A.	No 1.	No 2.	Abw. %
4500	2,23	2,17	2,76
4700	3,39	3,25	4,32
5000	4,72	4,39	7,53
5200	4,76	4,41	7,95
5500	2,07	1,94	6,71
6000	0,342	0,342	—
6100	0,406	0,412	1,46
6300	0,400	0,411	2,67
6500	0,329	0,357	7,85
6800	0,255	0,270	5,56

Die Tabelle 8 enthält die E-Werte von 0,01 mol.  $\text{CoSO}_4$ - und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen. Wie ersichtlich findet man wieder nur in dem Roten gebiete Abweichungen. So kann behauptet werden, dass die Absorptionsspektren von 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen praktisch identisch sind. Dies steht in guter Übereinstimmung mit den Versuchsdaten von früheren Forschern.<sup>18</sup>

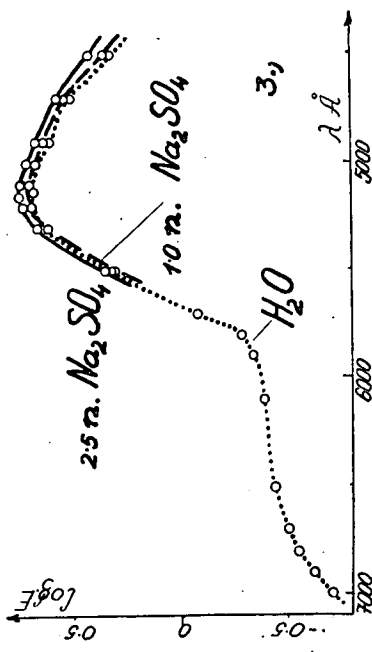
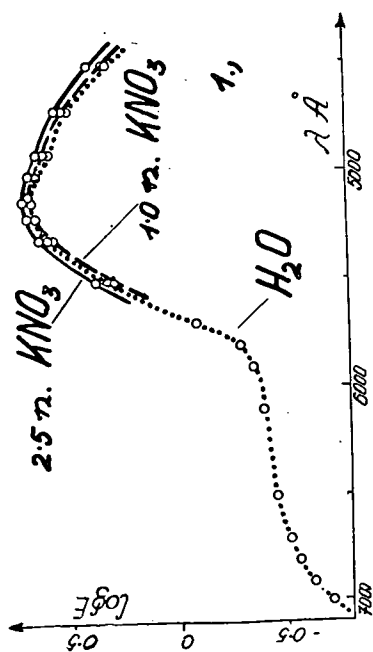
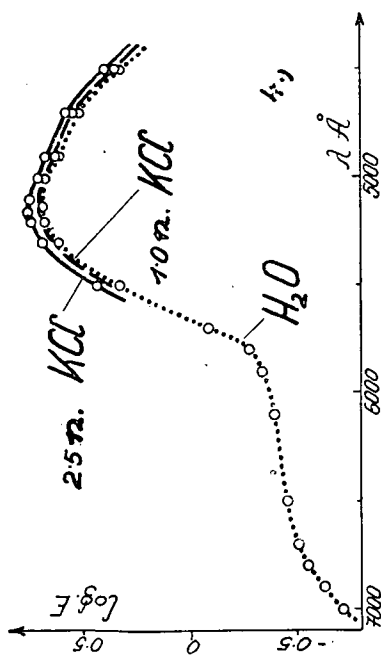
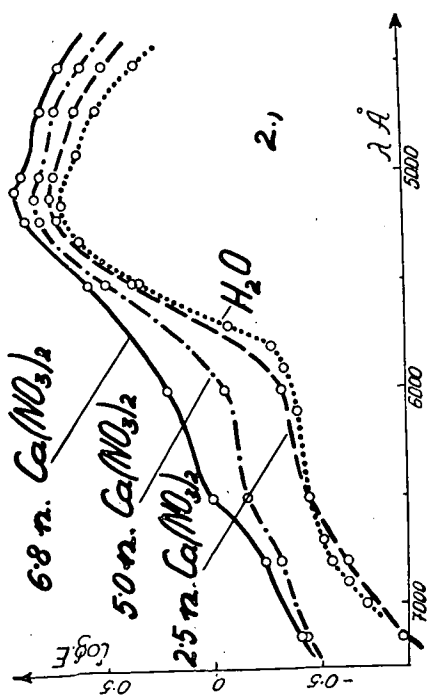
In den Fig. 1, 3 und 4 sind die Absorptionsspektren von 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2$  im Wasser in 1,0 bzw. 2,5 n.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{KNO}_3$ -Lösungen aufgezeichnet. Wie ersichtlich ist in diesen Neutralsalzlösungen eine schwache vertikale Verschiebung des Spektrums zu beobachten.

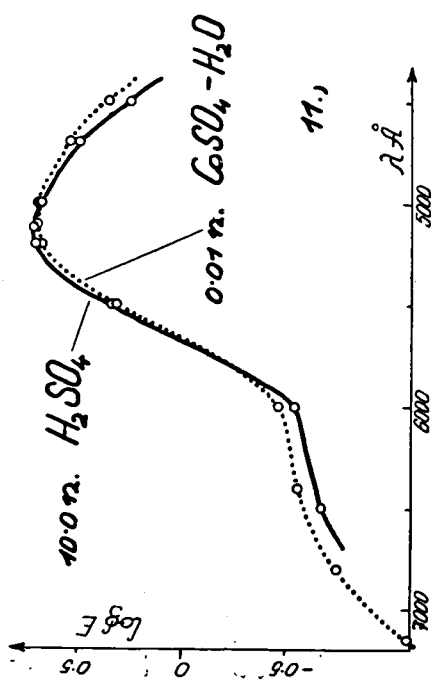
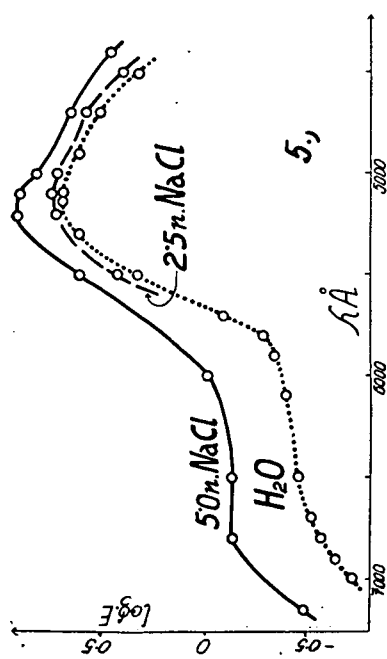
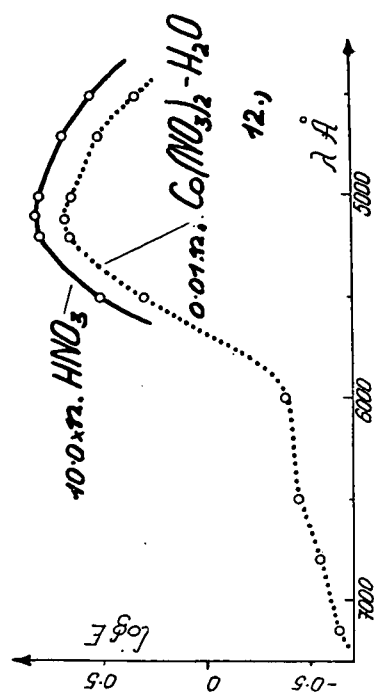
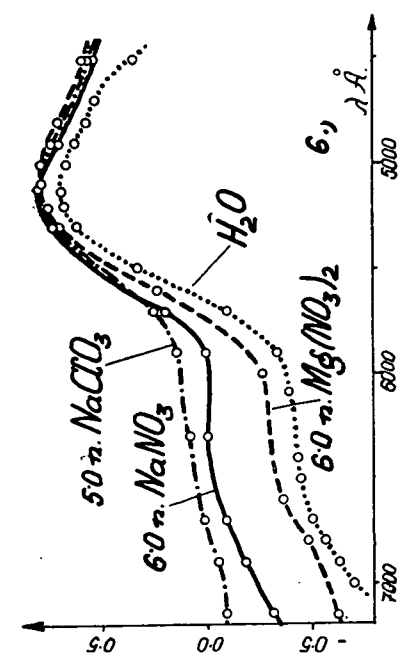
In der Fig 2 sind die in verschiedenen konzentrierten  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen erhaltenen  $\log E$ -Werte wiedergegeben. In 5,0 und 6,8 n. Lösungen sind schon beträchtliche Abweichungen von dem Grundspektrum zu beobachten. Das Aussehen des Spektrums wird von der 6,8 n. Lösung geändert. Neben der vertikalen Verschiebung des ganzen Spektrums ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach den kürzeren Wellenlängen gut zu sehen (siehe die Tabelle 9).

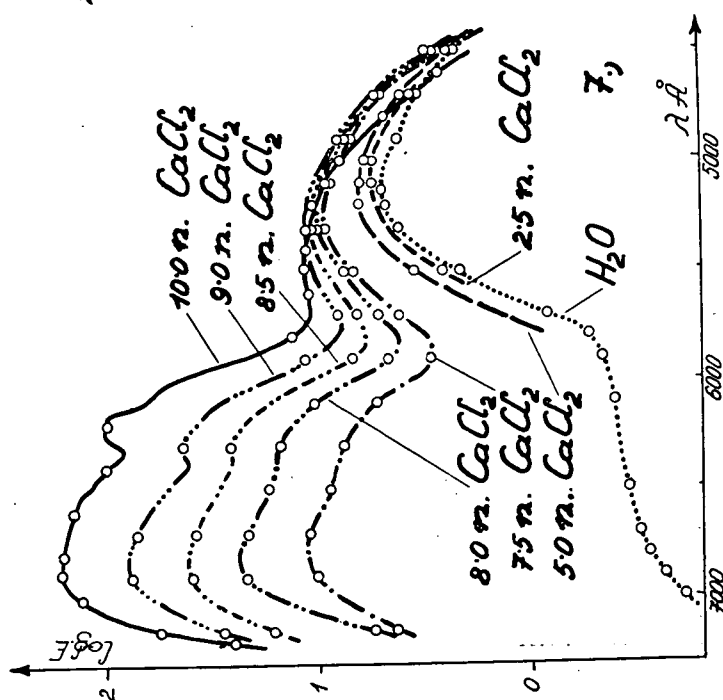
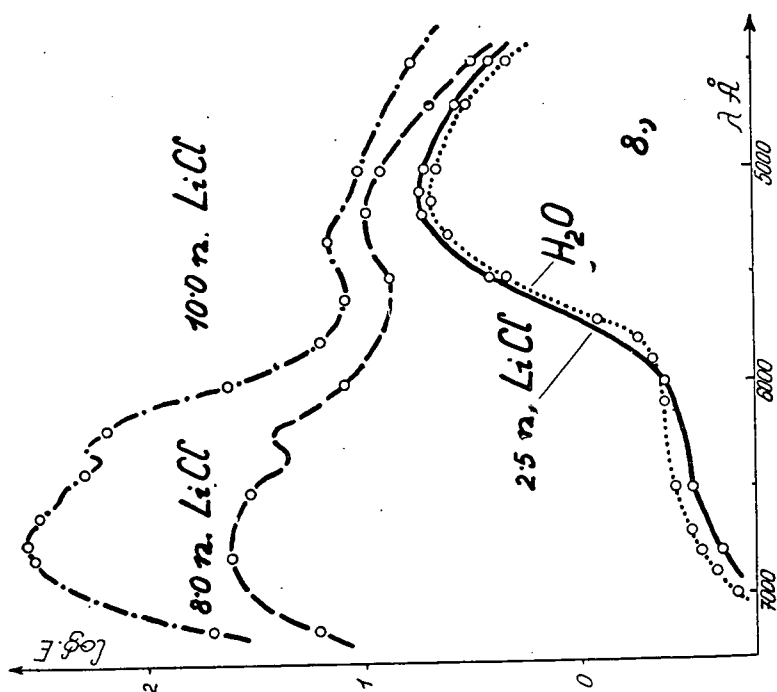
In der Fig. 6 sind die in 6,0 n  $\text{NaNO}_3$ , 6,0 n  $\text{MgNO}_3$ , in der Fig. 13 die in 6,0 n  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösungen erhaltenen  $\log E$ -Werte wiedergegeben. Wie ersichtlich wird das Absorptionsspektrum verschiedener Weise vertikal verschoben. Das Absorptionsmaximum rückt sich etwas nach kürzeren Wellenlängen.

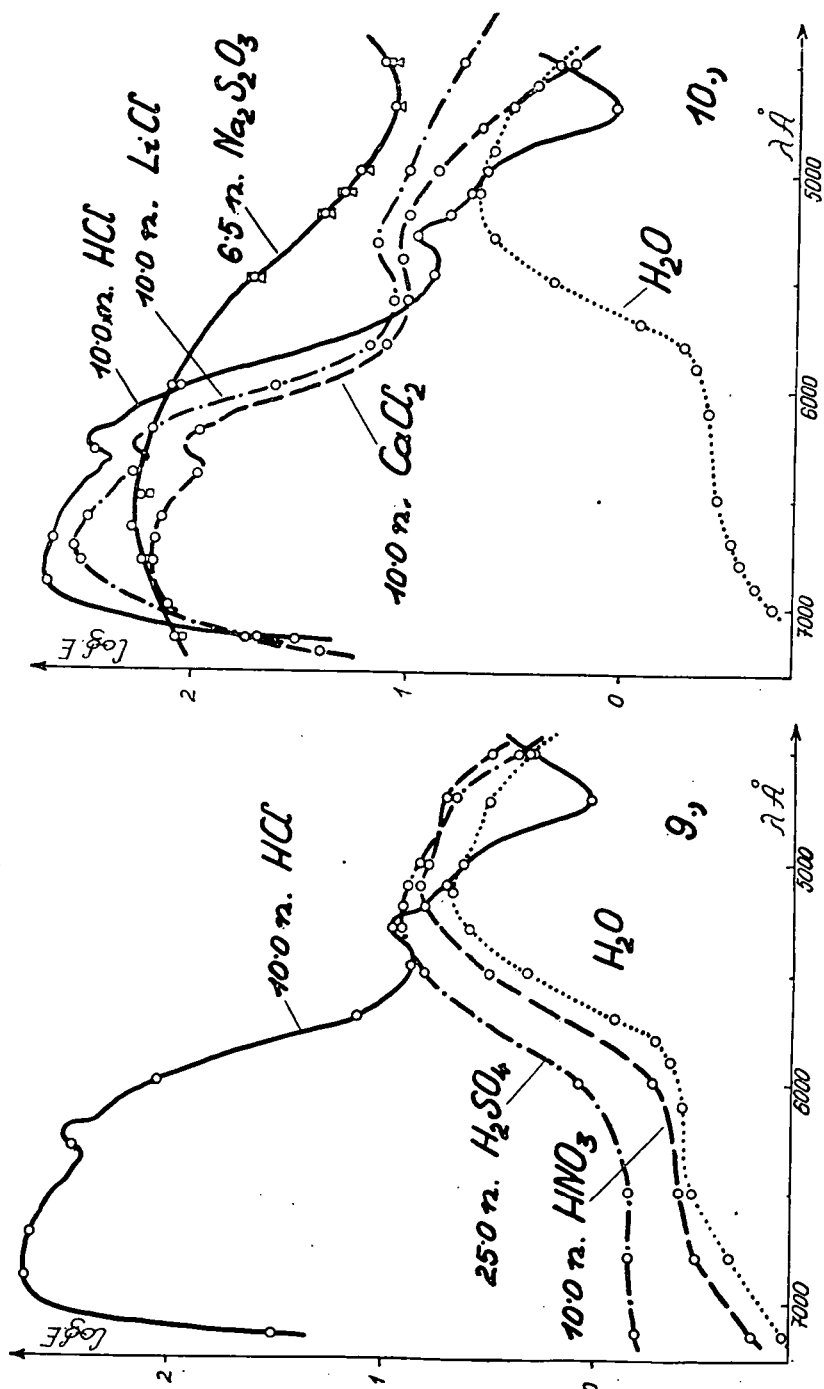
Die  $\log E$ -Werte von 0,01 mol.  $\text{CoCl}_2$  in verschiedenen konzentrierten  $\text{LiCl}$ -,  $\text{NaCl}$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen sind in den Fig. 4, 5, 7, und 8 wiedergegeben. Aus Fig. 4 und 5 in  $\text{KCl}$ - und

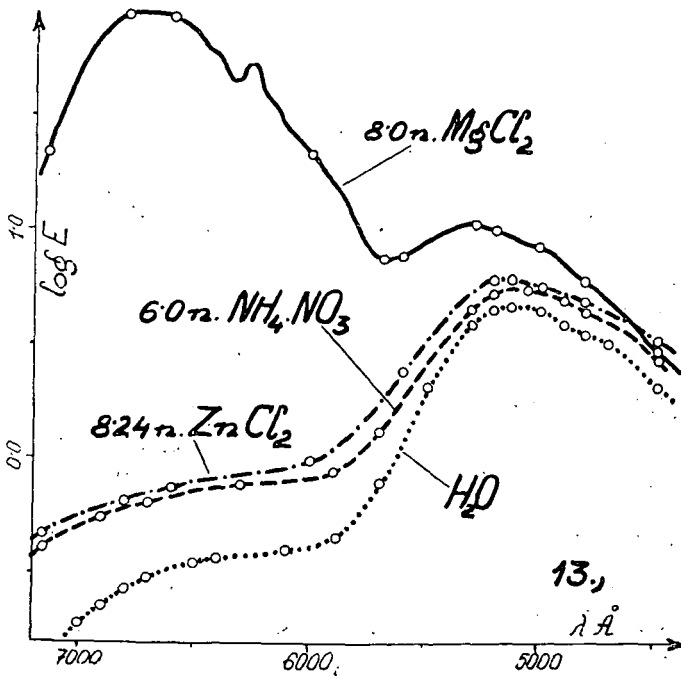
<sup>18</sup> A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 286. R. A. Houtstoun, Phys. Zeitschr. 14 (1913) 426. R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1924) 844.











$\text{CaCl}_2$ -Lösungen ist eine vertikale, mit der Salzkonzentration zunehmende Verschiebung des Absorptionsspektrums zu beobachten. Die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach grösseren Wellenlängen ist ziemlich schwach. Durch konzentrierte  $\text{LiCl}$ - und  $\text{CoCl}_2$ -Lösungen (Siehe die Fig. 7 und 8) wird das Aussehen des Spektrums vollständig geändert. Zu der starken Vertikalverschiebung kommt noch eine schwächere Horizontalverschiebung zu. Neben dem alten Absorptionsmaximum in Grün entsteht ein neues in Rot. Von 8 n Lösungen anfangen ist noch ein Nebenmaximum zu finden. (Siehe Tabelle 9). Die feineren Einzelheiten des in Fig. 8. wiedergegebenen Absorptionsspektrums wurden nach photographischen Aufnahmen, die mit einem Zeisschen Registrierphotometer ausgewertet wurden, eingezeichnet.

Aus den Fig. 7 und 8 ist zu sehen, dass in gleich konzentrierten  $\text{LiCl}$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen das Absorptionsspektrum mehr oder weniger verschieden ist. Die Unterschiede nehmen mit wachsender Salzkonzentration zu.  $\text{LiCl}$  verändert das Spektrum immer stärker, als eine gleich konzentrierte  $\text{CaCl}_2$ -Lösung.



Tabelle 9.

	Medium.	Max.	bzw.	Min.		Medium.	Max.	bzw.	Min.
0,10 m.	$\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .	513		513	0,01 m.	$\text{CoCl}_2 + 10 \text{ n. CaCl}_2$	548	688	(566)
0,01 m.	$\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .	(513)		(513)	"	+ 2,5 n. $\text{LiCl}$	(513)		
"	+ 1,0 n. $\text{KNO}_3$	(513)		(513)	"	+ 8,5 n. $\text{LiCl}$	(519)	(666)	(551)
"	+ 2,5 n. $\text{KNO}_3$	513		513	"	+ 10 n. $\text{LiCl}$	532	673	(560)
"	+ 2,5 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(512)		(512)	"	+ 25 n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	530		
"	+ 5,0 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	(509)		(509)	"	+ 10 n. $\text{HNO}_3$	510		
"	+ 6,8 n. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	508		508	"	+ 10 n. $\text{HCl}$	529	683	(547)
"	+ 1,0 n. $\text{Na}_2\text{SO}_4$	(504)		(514)	0,01 m.	$\text{CoSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	510		
"	+ 2,5 n. $\text{Na}_2\text{SO}_4$	516		516	"	+ 10 n. $\text{H}_2\text{SO}_4$	512		
"	+ 1,0 n. $\text{KCl}$	(514)		(514)	"	+ 6,5 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	665	(470)
"	+ 2,5 n. $\text{KCl}$	516		516	0,01 m.	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$	511		
"	+ 2,5 n. $\text{NaCl}$	(514)		(514)	"	+ 10 n. $\text{HNO}_3$	509		
"	+ 5,0 n. $\text{NaCl}$	520		520	"	+ 6,5 n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	665	(470)
"	+ 2,5 n. $\text{CaCl}_2$	(513)		(513)	0,01 m.	$\text{CoCl}_2 + 6,5 \text{ n. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	—	665	(470)
"	+ 5,0 n. $\text{CaCl}_2$	(515)		(515)	"	+ 6,0 n. $\text{NaNO}_3$	511	—	—
"	+ 7,5 n. $\text{CaCl}_2$	(522)	(678)	(585)	"	+ 6,0 n. $\text{H}_4\text{NO}_3$	508	—	—
"	+ 8,0 n. $\text{CaCl}_2$	(528)	(681)	(583)	"	+ 6,0 n. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	509	—	—
"	+ 8,5 n. $\text{CaCl}_2$	(531)	(684)	(580)	"	+ 8,0 n. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	529	—	558
"	+ 9,0 n. $\text{CaCl}_2$	(534)	(684)	(576)	"	+ 8,24 n. $\text{ZnCl}_2$	514	—	—
					"	+ 5,0 n. $\text{NaClO}_3$	509	—	—

sung. Zu gleichen Resultaten ist Halban<sup>19</sup> bei den Absorptionsspektren von  $\text{KNO}_3$  in  $\text{CaCl}_2$ - und  $\text{LiCl}$ -Lösungen gekommen.

In der Fig. 9 sind die in 10 n  $\text{HCl}$ - und  $\text{HNO}_3$ -, weiterhin in 25 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen erhaltenen Absorptionsspektren von  $\text{CoCl}_2$  wiedergegeben. In 25 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist das Absorptionsmaximum etwas nach Rot verschoben. In 10 n  $\text{HNO}_3$  bildet sich neben dem alten Maximum ein neues nach violett verschoben. Durch 10 n  $\text{HCl}$  wird das Spektrum am stärksten geändert. Die Fig. 10 zeigt deutlich die Unterschiede der, in 10 n  $\text{HCl}$   $\text{LiCl}$ - und  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen erhaltenen Spektren.

Brode<sup>20</sup> hat die Absorptionsspektren von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$  und  $\text{CoJ}_2$  in konzentrierten  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  sehr genau aufgenommen. Das von Brode in konzentrierten  $\text{HCl}$ -Lösung gefundene  $\text{CoCl}_2$ -Spektrum hat genau das gleiche Aussehen, als das von uns gefundene und in der Fig. 9 wiedergegebene. Eine vollständige Übereinstimmung der E-Werte ist wegen der verschiedenen  $\text{HCl}$ - und  $\text{CoCl}_2$ -Konzentrationen nicht zu erwarten. Das Lambert-Beersche Gesetz ist nämlich an diese Lösungen ungültig.

In Fig. 10 sind die Absorptionsspektren von 0,01 mol  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - und  $\text{CoSO}_4$  in 6,5 n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung wiedergegeben. Wie ersichtlich sind die drei Spektren innerhalb der Versuchsfehler identisch. Wenn auch die Lösung blau gefärbt ist, zeigt sie doch ein ganz anderes Absorptionsspektrum als  $\text{CoCl}_2$  in konzentrierten Chloridlösungen.

Hill und Howell<sup>21</sup> haben das Absorptionsspektrum von  $\text{CoCl}_2$  in konzentrierten  $\text{HCl}$  und in salzsauren  $\text{MgCl}_2$ - und  $\text{ZnCl}_2$ -Lösungen aufgenommen. Das in  $\text{HCl}$  gefundene Spektrum stimmt mit dem von uns gefundenen gut überein. Beim  $\text{ZnCl}_2$ -Zusatz erhält man das Spektrum des roten  $\text{CoCl}_2$  mit einem Maximum bei 520  $\text{m}\mu$ . In Gegenwart von  $\text{MgCl}_2$  entsteht ein Zwischenspektrum.

In den Fig. 13 sind die, in 8,24 n  $\text{ZnCl}_2$  und 8,0 n  $\text{MgCl}_2$ -Lösungen erhaltenen Absorptionsspektren von 0,01 m.  $\text{CoCl}_2$  wiedergegeben. Wie ersichtlich wird das Spektrum durch 8,24

<sup>19</sup> H. v. Halban, Zeitschr. Elektrochem. 34 (1928) 489.

<sup>20</sup> W. R. Brode, Proc. Roy. Soc. London, A. 118 (1928) 286. W. R. Brode und R. A. Norton, Proc. Roy. Soc. London, A. 120 (1928) 21. W. R. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.

<sup>21</sup> R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1929) 845.

$\text{ZnCl}_2$  nur vertikal verschoben. Auch die Lage des Maximums bleibt unverändert. So verhält sich  $\text{ZnCl}_2$  ganz verschieden als die übrigen von uns untersuchten Chloride. Dadurch werden auch die Versuchsdaten von Hill und Howell bestätigt. Von 8,0 n  $\text{MgCl}_2$  wird das Spektrum von rotem  $\text{CoCl}_2$  in das Spektrum des blauen Salzes umgewandelt. Das Spektrum zeigt eine grosse Ähnlichkeit zu dem in 10,0 n  $\text{LiCl}_2$ -Lösung erhaltenen.

### Über die Ursachen der Änderungen der Absorptionsspektren von Kobaltosalzlösungen.

Alle bis jetzt untersuchten einfachen Kobaltosalze haben in verdünnten wässrigen Lösungen das gleiche Absorptionsspektrum, mit einem Maximum bei 510—520 m $\mu$ . Sogar in den verschiedensten Lösungsmitteln zeigen die rot gefärbten Lösungen der Kobaltosalze allgemein das gleiche Spektrum. Das in Wasser und in verdünnten Salzlösungen beobachtete Spektrum wird den, mit sechs Wassermolekülen hydratisierten  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ionen zugeschrieben.<sup>22</sup> Allgemein sollen die Kobaltionen, wenn sie nach der Koordinationszahl 6 die verschiedensten neutralen Moleküle binden, ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum haben. Dabei sollte betont werden, dass die, in verschiedenen Lösungsmitteln beobachteten kleineren Unterschiede, die Feststellung von solchen Konstitutionsänderungen gestatten, bei welchen die Koordinationszahl des Chromophors unverändert 6 bleibt und nur die koordinativ gebundenen Moleküle ausgetauscht werden. Eine systematische Durchforschung dieser Frage ist im Gange.

Die blau gefärbten Kobaltosalzlösungen, die ein nach der Koordinationszahl 4 aufgebautes Chromophor enthalten, zeigen beträchtliche Verschiedenheiten in ihren Absorptionsspektren. So liegen nach Brode<sup>23</sup> die Absorptionsmaxima von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CoBr}_2$  und  $\text{CoJ}_2$  gelöst in konzentrierten  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  bei 690 (Chlorid), 730 (Bromid) und bei 790 (Jodid). Auch das

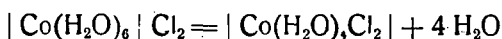
<sup>22</sup> R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1924) 844. A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 268. Die Kobaltisalze werden diesmal unberücksichtigt gelassen.

<sup>23</sup> W. R. Brode, Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.

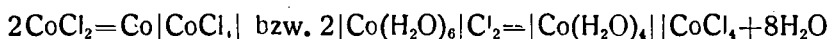
Aussehen des Spektrums ist etwas verschieden. Ungefähr die gleichen Unterschiede zeigen sich, in den Spekten der drei Kobaltohalogeniden, wenn sie in Chinolin oder Aethylalkohol gelöst werden. Nach unseren Versuchsdaten ist das Absorptionsspektrum von  $\text{CoCl}_2$  in konzentrierten Chlorid- und Thio-sulfatlösungen ganz verschieden. (Siehe Fig. 10.) D. h. wenn die Kobaltoionen nach der Koordinationszahl 4 neutrale Moleküle, oder gemischt neutrale Moleküle und Ionen, oder aber nur Ionen binden, reagiert das Absorptionsspektrum empfindlich infolge Aenderung der Konstitution. Dieser Umstand bietet gewisse Schwierigkeiten der Untersuchung.

Im Sinne des Gesagten sollen die, in Chlorid- und Thio-sulfatlösungen beobachteten starken Aenderungen des Absorptionsspektrums an Konstitutionsänderungen mit Wechsel der Koordinationszahl (von 6 auf 4) zurückgeführt werden. Die Zusammensetzung des Chromophors wird aber von der Hydrat-, bzw. Komplextheorie verschiedener Weise engegeben.

Nach Hantzsch<sup>24</sup> sollte die Farbenänderung der  $\text{CoCl}_2$ -Lösungen die Reaktion:



verursachen. Nach Gróh<sup>25</sup> wird die Farbenänderung der  $\text{CoCl}_2$ -Lösungen durch die Reaktion:



hervorgerufen. D. h. das Pseudosalz und das echte Chlorosalz ist blau gefärbt. Es ist noch unentschieden welche Farbe das Ion  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$  haben wird. Nach Hill und Howell<sup>26</sup> sollte es rot gefärbt sein.

<sup>24</sup> A. Hantzsch, Z. anorg. allg. Chem. 149 (1927) 160. 166 (1927) 237. Die ausführliche Literatur die Entwicklung der Hydrattheorie betreffend siehe in Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Berlin 1932. System No. 58 A. S. 498. Der Hauptverdienst von Hantzsch besteht in dem Ausbau der Hydrattheorie nach den Wernerschen Koordinationsbetrachtungen.

<sup>25</sup> J. Gróh, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925) 305. 162 (1927) 321. Die ausführliche Literatur die Komplextheorie betreffend siehe in Gmelin-Krauts Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Berlin 1932, System. No. 58. A. S. 499.

<sup>26</sup> R. Hill und O. R. Howell, Phil. Mag. (6) 48 (1924) 845.

Beim jetzigen Stande der Untersuchungen wäre es verfehlt beweisen zu wollen, welche der genannten Theorien richtiger ist. Es steht nämlich ohne Zweifel, dass man beide Theorien zur einwandfreien Erklärung der beobachteten Fälle der Farbeänderungen nötig hat, Welche von diesen zwei Annahmen in einem gegebenen Falle das Richtige trifft, kann allein nach Messungen des Absorptionsspektrums nicht entschieden werden. Man muss auch andere Eigenschaften der Lösungen heranziehen, wie dies wiederholt von den Forschern gemacht wurde.<sup>27</sup>

In  $\text{CaCl}_2$ -Lösungen bleiben die Schnittpunkte der mol. Extinktionskoeffizienten von  $\text{CoCl}_2$  nicht konstant, sondern sie verschieben sich mit der Salzkonzentration. Wenn dies Verhalten so erklärt werden kann, dass zwei Schnittpunkte bestehen (der Erste in mässig, und der Zweite in stark konzentrierten Lösungen), und die Verschiebungen der Schnittpunkte dem Stark-Effekte und der Ionendeformation zugeschrieben werden sollen so sollten während der Dehydratation, bzw. der Komplexbildung zwei verschieden zusammengesetzte Chromophore (vielleicht  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CoCl}_4$ ) entstehen. Um urteilen zu können müssen aber die Absorptionsspektren von  $\text{CoCl}_2$  in  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$  und  $\text{HCl}$ -Lösungen bei mehreren Konzentrationen, als wir bis jetzt gemacht haben, aufgenommen werden.

Dass die gleichkonzentrierten  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$  und  $\text{HCl}$ -Lösungen das Absorptionsspektrum des  $\text{CoCl}_2$  verschiedener Weise ändern bedarf noch einer Erklärung. Solch eine spezifische Wirkung üben die Neutralsalze auf das Absorptionsspektrum der Nitrationen aus.<sup>28</sup> Der Vergleich mit unseren Versuchsdaten wird in einem späteren Beitrage gegeben.

Das in 10 n  $\text{HCl}$ -Lösung beobachtete Absorptionsspektrum ist ziemlich verschieden von dem in 10 n  $\text{CaCl}_2$  und  $\text{LiCl}$ -Lösungen gefundenen. Dieser Umstand lässt die Annahme zu, dass das Komplex  $\text{CoCl}_4^{2-}$  die Wasserstoffionen bindet. Die so entstehenden  $\text{HCoCl}_4^-$ -Ionen bzw. die  $\text{H}_2\text{CoCl}_4$ -Moleküle sollten dann ein etwas verschiedenes Spektrum haben, als die  $\text{CoCl}_4^{2-}$ -Ionen. Dies zu kontrollieren sind Versuche im Gange.

<sup>27</sup> J. Groh, Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925) 305. 162 (1927) 321. N. A. Jainik und R. L. Uberoy, Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 808. H. H. Croucher, Journ. Chem. Soc. (1930) 1784.

<sup>28</sup> H. v. Halban, Zeitschr. Elektrochem. 34 (1928) 489.

Die Lösung von  $\text{CoS}_2\text{O}_3$  ist blau und beim vorsichtigen Eindunsten dieser Lösung erhält man rosenrote Prismen von der Zusammensetzung  $\text{CoS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .<sup>29</sup> In konzentrierten Thiosulfatlösungen sollte durch teilweise Dehydratation der  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  Ionen das Pseudosalz  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{S}_2\text{O}_3$  oder das komplexe Ion  $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$  entstehen. Um dies festzustellen sind Versuche im Gange.

Die in Nitrat-Chlorat- und Sulfatlösungen beobachteten schwächeren Effekte sollen der Ionendeformation und dem Stark-Effekte zugeschrieben werden.<sup>30</sup> Der Stark-Effekt sollte sich kundgeben in der Verschiebung der Absorptionsspektren in vertikaler Richtung. Die Verschiebungen von Absorptionsmaxima und Minima sollten aber ihre Ursachen in der Ionen- deformation haben.<sup>31</sup> Dabei bleibt aber unaufgeklärt, warum das Absorptionsmaximum in den Nitrat- und Chloratlösungen in entgegengesetzter Richtung verschoben wird, als in Sulfatlösungen.

Die Ionenformation und der Stark-Effekt stecken noch drinnen in den, in Chlorid- und Thiosulfatlösungen beobachteten Spektrumänderungen. Die Auseinanderholung dieser Wirkungen muss beim jetzigen Stande der Untersuchungen als eine unlösbare Aufgabe betrachtet werden.

Dieser Umstand, dass in gleich konzentrierten Chlorid-, Chlorat-, Nitrat-, Sulfat- und Thiosulfatlösungen ganz verschiedene Wirkungen auftreten, weist darauf hin, dass die genannten Anionen eine ganz verschiedene dehydratierende, bzw. komplexbildende Wirkung an die Kobaltoionen ausüben. Besonders die Unterschiede in der Fähigkeit der Komplexbildung der Chlorid- und Thiosulfationen gegenüber der Chlorat-, Nitrat- und Sulfationen verursacht die besprochene Unter-

<sup>29</sup> C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 56 (1842) 308. E. A. Letts, Journ. Chem. Soc. 23 (1870) 430. A. Fock und K. Kraus, Ber. deutsch. Chem. Ges. 22 (1880) 3314.

<sup>30</sup> Als eine offene Frage muss betrachtet werden, welche Änderungen sich zeigen würden, wenn die Konzentrationen der Nitrate, bzw. der Sulfate noch gesteigert werden könnten.

<sup>31</sup> Diese Annahmen sind soweit richtig, als die Feststellungen von R. Samuel und seinen Mitarbeitern, Z. physik. Chem. (B.) 22 (1933) 431. stichhaltig sind, bzw. an die von uns untersuchten Fälle zu übertragen sind. An diese Frage möchten wir in einem späteren Beitrage noch zurückkommen.

schiede des Absorptionsspektrums. Um klar zu sehen müssen aber die Untersuchungen in mehreren Richtungen ergänzt werden. Es müssen auch andere Anionen an ihre Wirkungen untersucht werden. Die Konzentrationen der benützten Neutralsalzen bzw. Säuren müssen bis zur ihren Sättigungskonzentrationen gesteigert werden. Weiterhin müssen die Versuche in möglichst breitem Temperaturgebiete ausgeführt werden.

### **Zusammenfassung.**

Es werden die molekularen Extinktionskoeffizienten von  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CoSO}_4$  in verschiedenen konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze und in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in dem ganzen gut sichtbaren Gebiete des Spektrums gemessen.

Vom Standpunkte der vollständigen elektrolytischen Dissoziation werden die, bei den Lösungen von starken Elektrolyten vorkommenden und durch die Neutralsalze verursachten Änderungen des Absorptionsspektrums im Allgemeinen diskutiert.

An Hand des vorliegenden Versuchsmaterials werden die Ursachen der durch Neutralsalzlösungen verursachten Farbenänderungen der Kobaltosalze angegeben.

Es wird darauf hingewiesen, dass die in Chlorat-, Nitrat- und Sulfatlösungen beobachteten Farbenänderungen dem Stark-Effekte und der Ionendeformation zugeschrieben werden können.

Es wird gezeigt, dass die farbenändernde Wirkungen der Chlorid- und Thiosulfatlösungen an den Konstitutionsänderungen des Chromophors beruhen.

Es wird darauf hingewiesen, dass die durch Ionendeformation, Stark-Effekte, Dehydratation und Desolvatation verursachten und eventuell gleichzeitig vorkommenden Änderungen des Absorptionsspektrums einstweilen nicht auseinander zu holen sind.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

\*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefellerfonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Juni 1934.